

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C09D 5/14

C09D 5/00 C09D 7/12

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802721.6

[43]公开日 2000年3月22日

[11]公开号 CN 1248279A

[22]申请日 1998.7.21 [21]申请号 98802721.6

[30]优先权

[32]1997.7.24 [33]JP [31]215750/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/03293 1998.7.21

[87]国际公布 WO99/05228 日 1999.2.4

[85]进入国家阶段日期 1999.8.20

[71]申请人 SK 化研株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 上村茂人 小野博义

浅田义文 铃木久志

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限公司

代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水性涂料用低污染化学试剂、低污染型水性涂料组合物及其使用方法

[57]摘要

一种低污染化学试剂添加该化学试剂的低污染型水性涂料组合物为具有至少一个聚氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物,并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为1—4、所述烷氧基的碳数为1—4,特别是聚氧烷撑基为聚氧乙烯基、烷氧基为乙氧基是理想的。该低污染化学试剂在添加到水性涂料中时,能极大地提高抗污染性及防止污染物质的渗入性,并且对涂料的耐气候性、耐水性无影响,是与水性涂料的相溶性优异的组合物。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种水性涂料用低污染化学试剂, 其特征在于为具有至少一个聚氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物, 并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1—4、所述烷氧基的碳数为 1—4。

2. 根据权利要求 1 所述的水性涂料用低污染化学试剂, 其特征在于所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 2 的聚氧乙烯基, 所述烷氧基的碳数为 2 的乙氧基。

3. 一种低污染型水性涂料组合物, 其特征在于对于合成树脂乳胶 (A) 的固体部分 100 重量份, 添加为具有至少一个聚氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物, 并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1—4、所述烷氧基的碳数为 1—4 的水性涂料用低污染化学试剂 (B) 按换算成  $\text{SiO}_2$  为 1.0—40.0 重量份的组合物。

4. 根据权利要求 3 所述的低污染型水性涂料组合物, 其特征在于所述水性涂料用低污染化学试剂 (B) 是所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 2 的聚氧乙烯基, 并且所述烷氧基的碳数为 2 的乙氧基。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的低污染型水性涂料组合物, 其特征在于合成树脂乳胶 (A) 为丙烯酸树脂系乳胶。

6. 根据权利要求 3 或 4 所述的低污染型水性涂料组合物, 其特征在于合成树脂乳胶 (A) 为丙烯酸硅树脂系乳胶。

7. 根据权利要求 3 或 4 所述的低污染型水性涂料组合物, 其特征在于合成树脂乳胶 (A) 为氟树脂系乳胶。

8. 根据权利要求 3 或 4 所述的低污染型水性涂料组合物, 其特征在于合成树脂乳胶 (A) 为聚氨酯树脂系乳胶。

9. 根据权利要求 5—8 项中任意一项所述的低污染型水性涂料组合物, 其特征在于合成树脂乳胶 (A) 为交联反应型乳胶。

10. 一种低污染型水性涂料组合物的使用方法, 其特征在于对于合成树脂乳胶 (A) 的固体部分 100 重量份添加并混合为具有至少一个聚

99.09.21

氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物，并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1—4、所述烷氧基的碳数为 1—4 的水性涂料用低污染化学试剂 (B) 按换算成  $\text{SiO}_2$  为 1.0—40.0 重量份，进行涂饰。

## 说 明 书

## 水性涂料用低污染化学试剂、低污染型

## 水性涂料组合物及其使用方法

本发明涉及一种特别是在屋外所使用的金属、玻璃、瓷砖、混凝土、小船壁板、挤压成型板、塑料等的各种材料的表面加工所使用的水性涂料用的低污染化学试剂、尤其是涉及添加其低污染试剂的低污染型水性涂料组合物。本发明的水性涂料用低污染化学试剂及用该化学试剂的水性涂料组合物为特别是在建筑物、桥梁等构件物表面涂饰所使用的涂料，也可为直接涂在基材上的涂料，并也可作为各种的加工涂料、型板涂料、石材涂料、花纹涂料等最后加工涂料来使用。

近年，在建筑及土木构件物所使用的涂料领域中正不断地力求由以有机溶剂作溶剂的溶剂型涂料向以水为溶剂的水性涂料转化。这是为了减少危害涂饰作业人员和居住者的健康，以及减少污染自然环境为目的而进行的、这种水性化逐年被推进。

在公知的水性涂料中，在耐气候性、耐水性等方面有与溶剂型涂料同等性能的产品。但是，若特别是着眼于解决污染性，就所推荐低污染型的水性涂料，目前还远远没有达到溶剂型的低污染型涂料的水平。

另外，水性涂料的涂膜与普通的溶剂型的涂料的涂膜相比，也具有涂膜硬度低，并且附着污染物时的渗入性强的倾向。因此，一旦附着污染物，则从涂膜表面除去其污染的工作就常常难处理。

作为解决这样的问题的低污染型涂料，在 W094 / 06870 中公开了一种在涂料中配合特定有机硅和 / 或其缩合物的技术。具体地说，W094 / 06870 所公开的技术，其特征是配合特定的有机硅和 / 或其缩合物，通过在涂膜形成后酸处理其涂膜，使涂膜表面成亲水性，不容易附着油性污染物，并且随下雨等的水滴可洗掉所附着的污染物质。

然而，在 W094 / 06870 中所公开的技术，是在有机溶剂型的涂料中

只添加有机硅和 / 或其缩合物。它适用于水性涂料, 但是在水性涂料中添加有机硅和 / 或其缩合物所得到的涂料, 水性涂料与有机硅和 / 或其缩合物的相容性差, 并存在下面所述的问题, 为了实用化需要解决这些问题。

- 1) 向混合物中添加后短时间 (1 小时以内) 大多产生沉淀物。
- 2) 在不含颜料的水性透明涂料中所形成的涂膜上生成白色混浊。
- 3) 在通常被称作交联涂料的高光泽的水性涂料中, 其表面光泽十分低。

这些问题可能是由于所述的水性涂料与有机硅和 / 或其缩合物的相容性差所造成的。

为了解决上述问题, 本发明的目的是:

- a. 提供一种低污染性化学试剂, 该试剂添加到水性涂料时, 能极大地提高抗污染性及防止污染物的渗入性。
- b. 提供一种低污染性化学试剂, 该试剂在添加到水性涂料时, 不影响耐候性, 耐水性, 并且对光泽也无影响。
- c. 提供一种与水性涂料的相容性优异的低污染化学试剂。

另外, 本发明的目的还在于提供添加了所述低污染化学试剂的低污染型水性涂料组合物。

本发明者为了实现上述目的, 进行反复锐意的研究, 结果发现: 在各种水性涂料中通过添加至少带一个聚环氧化物基团的烷氧基硅烷的改性缩合物, 能形成具有良好抗污染性及抵抗污染物的渗入性并且在耐候性、耐水性方面优异的涂膜。由此完成了本发明。

本发明是涉及以下的水性涂料用低污染化学试剂及用这种试剂的水性涂料组合物。

本发明所涉及的水性涂料用低污染化学试剂, 其特征在于具有至少一个聚氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物, 并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1-4、所述烷氧基的碳数为 1-4。

按照上述的本发明的水性涂料用低污染化学试剂, 其特征在于聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 2 的聚氧乙烷基, 所述烷氧基的碳数为 2 的

本发明所涉及的低污染型水性涂料组合物，其特征在于对于合成树脂乳胶（A）的固体部分 100 重量份添加具有至少一个聚氧烷撑基和烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物，并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1—4、所述烷氧基的碳数为 1—4 的水性涂料用低污染化学试剂（B）按换算成  $\text{SiO}_2$  为 1.0—40.0 重量份。

在上述的低污染型水性涂料组合物中，水性涂料用低污染化学试剂（B），其聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 2 的聚氧乙烯基、烷氧基为碳数为 2 的乙氧基是理想的。

在本发明的低污染型水性涂料组合物中所使用的合成树脂（A）为从丙烯酸树脂系乳胶、丙烯酸硅树脂系乳胶、氟树脂系乳胶、聚氨酯树脂系乳胶中所选择的物质是理想的，而这些合成树脂乳胶中交联反应型乳胶是合适的。

本发明所涉及的低污染型水性涂料组合物的使用方法，其特征在于对于合成树脂乳胶（A）的固体部分 100 重量份添加并混合为具有至少一个聚氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物，并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1—4、所述烷氧基的碳数为 1—4 的水性涂料用低污染化学试剂（B）按换算成  $\text{SiO}_2$  为 1.0—40.0 重量份，进行涂装。

低污染性化学试剂为与水反应的化合物，应当避免过长的时期使其与含水的合成树脂乳胶接触。由于上述原因，在流通阶段作为 2 种成分以上的多种成分型的涂料处理，在使用时将其混合，能够充分发挥本发明的低污染型水性涂料组合物所具有的特性。

下面通过实施例对本发明进行详细的说明。

#### （1）关于水性涂料用低污染化学试剂

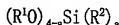
本发明的水性涂料用低污染化学试剂，其特征在于是含有至少一个聚氧烷撑基及烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物，并且所述聚氧烷撑基的重复单元的碳数为 1—4、所述烷氧基的碳数为 1—4 的化合物。

作为本发明的低污染化学试剂的制造方法，只要最后能得到重复单元的碳数具有至少一个 1—4 的聚氧烷撑基并且具有碳数为 1—4 的烷氧基的烷氧基硅烷的改性缩合物的方法就没有特别的限定，都可以使用。作为具体的低污染化学试剂的制造方法，例如可列举田金有一种或一种

以上的聚氧烷撑基使烷氧基硅烷缩合物的一种或二种以上的混合物进行酯交换反应的方法、用偶联剂使之进行加成反应的方法等。

### 1) 酯交换反应

通过使用通过



(式中,  $R^1$  为碳数 1—4 的烷基,  $R^2$  为烷基、芳基、芳烷基、碳数 1—4 的烷氧基,  $a$  为 0—2 的整数) 所表示的烷氧基硅烷的缩合物(以下称“ $a$  成分”或其缩合前的原料称“单体  $a$  成分”)与用通式



(式中,  $R^3$  为氢原子或烷基、环氧基、酰基,  $R^4$  为羟基、烷基、烷氧基、环氧基、酰基、羧基,  $n$  为 1—4 的整数,  $m$  为 1—20 的整数) 所表示的含有聚氧烷基链的化合物(以下称为“ $b$  成分”)进行酯交换, 能制造本发明的低污染化学试剂。特别是在酯交换反应中, 使用在末端至少具有一个羟基的  $b$  成分是必要的(但是, 在后述的用偶联到的加成反应的情况下不受此限制)。

具体地说, 作为单体的  $a$  成分可列举例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四一正丙氧基硅烷、四一异丙氧基硅烷、四一正丁氧基硅烷、四一异丁氧基硅烷、四一叔丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、乙基三丁氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、丙基三丁氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、丁基三丙氧基硅烷、丁基三丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二丙氧基硅烷、二甲基二丁氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二丙氧基硅烷、二乙基二丁氧基硅烷等。这些化合物可以单独使用, 或者也可以混合使用各种化合物。

$a$  成分的烷氧基甲硅烷基的碳数为 1—4 是理想的。当碳数超过 5 时, 则在单体的  $a$  成分与  $b$  成分的酯交换反应中需要加热到高温。但是, 由于  $a$  成分的热稳定性差, 在酯交换反应时具有生成不可能使用凝胶的倾向。

另外，a 成分的平均缩合度为 1—20 是理想的。当平均缩合度超过 20 时，由于变得不便处理是不理想的。

作为 b 成分的具体例子可列举聚氧乙烯乙二醇、聚氧乙烯乙二醇单烷基醚、聚氧乙烯—丙烯乙二醇、聚氧乙烯—四甲撑基乙二醇、聚氧乙烯乙二醇二缩水甘油醚、聚丙烯乙二醇二缩水甘油醚、聚氧乙烯乙二醇二醇酸、聚氧乙烯乙二醇乙醚、聚氧乙烯乙二醇烯丙基醚、聚氧乙烯乙二醇二烯丙基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺等。这些化合物可选择一种或使二种以上的组合物。

b 成分的平均分子量为 150—2000 是理想的，在平均分子量不到 150 时，在将将与 a 成分的酯交换反应所得到的低污染化学试剂混合到涂料时，具有稳定性差的倾向，而且得不到优异的光泽。相反，当 b 成分的平均分子量超过 2000 时，则具有降低固化涂膜的耐水性及硬度的倾向。

在上述中，虽然是以使单体的 a 成分缩合后进行酯交换反应为例，但是也可以使用先用 b 成分与单体的 a 成分进行酯交换后，使之缩合的制作方法。

在进行酯交换反应时，可以添加酯交换催化剂（以下称“c”成分）。

作为 c 成分可列举以下化合物。

二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、马来酸二辛基锡等有机锡化合物；

磷酸、一甲基磷酸酯、一乙基磷酸酯、一辛基磷酸酯等的磷酸或磷酸酯类；

环氧丙烷、环氧丁烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、埃比科特（Epicote）828 环氧树脂等环氧化合物与磷酸和 / 或酸性单体磷酸酯的加合物；

有机钛酸酯化合物；

有机铝化合物；

有机锆化合物；

马来酸、己二酸、壬二酸、这些酸的酸酐、对甲苯磺酸等的酸性化合物。



己胺、N,N-二甲基十二烷胺等胺类；

氢氧化钠等碱性化合物。

这样的 c 成分，可以单独使用或者同时使用 2 种以上。c 成分的使用量相对 a 成分 100 重量份为 0.0001—5 重量份是理想的。在 c 成分的使用量为 0.0001 重量份以下时，对酯交换反应的作用小，相反，当为 5 重量份以上时，由于 a 成分自由的缩合反应变得过快并降低了低污染化学试剂的稳定性，因此是不理想的。

#### ii) 由偶联剂的加成反应

本发明的低污染化学试剂，除通过酸交换将 b 成分导入到 a 成分的制造方法以外，也可以通过使用具有 1 个以上的烷氧基甲基硅烷基的偶联剂（以下称“d”成分）与一分子中结合 a 成分和 b 成分的反应性官能团进行加成反应来制造。

作为 d 成分的反应性官能团，可列举例如乙烯基、环氧基、氨基、异氰酸酯基、巯基等。另外，该官能团也可在烷氧基甲基硅烷基之间通过氨基键、尿素键、硅氧键、酰胺键等所结合的化合物。

作为 d 成分，具体地说可列举  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$  (氨乙基)  $\gamma$ -氨丙基甲基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烷基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯基丙基三乙氧基硅烷等。

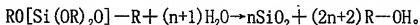
#### (2) 水性涂料用低污染化学试剂的使用方法

本发明的水性涂料用低污染化学试剂可向普通的水性涂料中添加使用。作为添加方法，可以直接地添加到水性涂料中，也可以将低污染化学试剂混合到可混合的溶剂或者交联剂等以后添加到水性涂料中。作为添加量，相对水性涂料的合成树脂乳胶的固体部分的 100 重量份，按换算成  $\text{SiO}_2$  为 1.0—40.0 重量份进行添加是理想的。

这是，所谓换算  $\text{SiO}_2$  是表示将具有烷氧基硅烷或硅酸盐等的 Si—O 键的化合物完全加水分解以后，在 900℃ 焙烧后变成二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 的残存重量份。

通常，烷氧基硅烷或硅酸盐具有与水反应，发生加水分解反应并成

为硅醇，然后硅醇之间或硅醇与烷氧基发生缩合反应的性质。这种反应进行到最后，则成为二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )。这些反应可用反应式来表示：



换算成返回残存该反应式的二氧化硅成分的量。

在实际计算时可按下式进行

$$\text{二氧化硅残量比例}(\text{SiO}_2 \text{ 换算值}) = \text{m} \times \text{w} / 100$$

式中，m 为实际的烷氧基硅烷改性缩合物或烷氧基硅烷化合物的添加量；w 为烷氧基硅烷改性缩合物或烷氧基硅烷化合物的二氧化硅残量比例 (wt%)。

相对涂料的合成树脂乳胶的固体部分 100 重量份加入本发明的低污染化学试剂不到 1.0 重量份时，则得不到低污染化的效果。但是，当加入 40.0 重量份以上时，则具有与涂料的相容相降低了的倾向，并由于引起降低光泽，因此是不理想的。

本发明的低污染化学试剂即使单独使用也没关系，可以在不妨碍本发明的效果的范围内添加象上述所表示的作为 a 成分的烷氧基硅烷化合物。

### (3) 关于添加的水性涂料

作为添加本发明的水性涂料用低污染化学试剂的水性涂料，可将合成树脂乳胶作为结合材料，并且可含有其他涂料用的各种添加剂。

作为合成树脂乳胶，可列举例如丙烯酸树脂系乳胶、丙烯酸硅树脂系乳胶、含氟树脂系乳胶、聚氨酯树脂系乳胶等。

#### [丙烯酸树脂系乳胶]

作为丙烯酸树脂系乳胶，可使用通过使丙烯酸系单体及可能与丙烯酸系单体共聚合的其他单体进行自由基共聚合反应所得到的化合物。

丙烯酸系单体没有特别地限定，可列举以下的单体。

甲基丙烯酸（甲）酯（表示甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸甲酯中任何一种，以下同）、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸环己酯等含有烷基的（甲基）丙烯酸系单体；

（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯等含有羟基的甲基丙烯酸系单体；

(甲基)丙烯酸等的乙烯性不饱和羧酸;

(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯等含氨基(甲基)丙烯酸系单体;

(甲基)丙烯酰胺、乙基(甲基)丙烯酰胺等含有酰胺的(甲基)丙烯酸系单体;

丙烯腈等含有腈基(甲基)丙烯酸系单体;

(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等的含有环氧基(甲基)的丙烯酸系单体。

作为可能与这些丙烯酸系单体共聚合的其他单体,可列举苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族碳氢系乙烯单体,马来酸、衣康酸、巴豆酸、富马酸、甲基马来酸等  $\alpha$ 、 $\beta$ -乙烯性不饱和羧酸,苯乙烯磺酸、乙烯磺酸等含有磺酸的乙烯单体,马来酸酐、衣康酸酐等的酸酐,氯乙烯、偏氯乙烯、氯丁二烯等含氯单体,羟乙基乙烯醚、羟丙基乙烯醚等含羟基的烷基乙烯醚,乙烯乙二醇单丙基醚、丙烯乙二醇单烯丙基醚、二乙烯乙二醇单烯丙基醚等亚烷基乙二醇单烯丙基醚类;乙烯、丙烯、异丁烯等的  $\alpha$ -烯烃,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等的乙烯酯,甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、环己基乙烯醚等乙烯醚,乙基烯丙醚、丁基烯丙醚等烯丙醚等。

作为合成树脂(A),在用丙烯酸树脂系乳胶时,其耐久性、光泽的亮度、成本方面、树脂设计的自由度高度等方面是有利的。

#### [丙烯酸硅树脂系乳胶]

作为丙烯酸硅树脂系乳胶,可使用由含有硅的丙烯酸系单体及与含有硅的丙烯酸系单体可以共聚合的其他的单体的自由基共聚合反应所得到的化合物。

作为含有硅的丙烯酸系单体,没有特别地限制,例如可列举  $\gamma$ -(甲基)丙烯基氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯基氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等的含有加水分解性硅基的乙烯系单体等。

作为与含有硅的丙烯酸系单体可能共聚合的其他的单体没有特别地

限定，例如可使用在上述的丙烯酸树脂系乳胶所使用的丙烯酸系单体或与丙烯酸系单体可能共聚合的其他的单体等。

作为合成树脂乳胶 (A)，在用丙烯酸硅树脂系乳胶时在耐气候性、抗变黄性、耐久性、抗化学药品性、抗污染性等方面都是有利的。

#### [含氟树脂系乳胶]

作为含氟树脂系乳胶，可使用由含氟单体及与含氟单体可能共聚合的其他单体的自由基共聚合所得到的化合物。

作为含有氟单体，可列举偏氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、五氟乙烯、六氟丙烯等含氟烯烃；(甲基)丙烯酸三氯乙酯、(甲基)丙烯酸六氟丙酯、(甲基)丙烯酸全氟环己酯等含氟(甲基)丙烯酸酯等。

作为与含有氟单体可能共聚合的其他单体，没有特别地限定，可使用在上述的丙烯酸树脂系乳胶所使用的丙烯酸系单体或与丙烯酸系单体可能共聚合的其他单体。

作为合成树脂乳胶 (A)，在用含氟树脂系乳胶时在耐气候性、抗变黄性、耐久性、抗化学药品性、抗污染性等方面都是有利的。

#### [聚氨酯树脂系乳胶]

所谓聚氨酯树脂系乳胶是在涂膜形成后的涂膜中具有氨酯键的乳胶总称。即，可以由涂膜形成前有氨酯键的化合物，也可以是由涂膜形成后的反应形成聚氨酯交联的化合物。作为乳胶的形态可以是 1 液型也可是 2 液型。

作为 1 液型可列举使有氨酯键的聚合性单体与其他可能共聚合的单体共聚合的方法，在有氨酯键的水性树脂的存在下使聚合性不饱和单体聚合的方法，混合有反应基的水性聚氨酯树脂与含能与该反应基反应的基的乳胶的方法等。

作为 2 液型可列举水分散性异氰酸酯与含有羟基的乳胶组合等。

作为合成树脂乳胶 (A)，在用聚氨酯树脂系乳胶时在耐气候性、耐溶剂性、抗化学药品性、抗污染性等方面，都是有利的。

#### [交联反应型乳胶]

在合成树脂乳胶中，除由上述的羟基与异氰酸酯化合物的交联反应以外，也可以使用利用羧基与醇胺等、酚酸与金属离子、环氧基与氨基

环氧基与羧基、羧酸与氮丙啶、羧酸与碳化二亚胺、羧酸与 恶唑啉、乙酰乙酸酯与酮亚胺等的交联反应所形成的乳胶。交联反应型乳胶可为 1 液型，也可为 2 种成分以上的各成分型。

作为合成树脂乳胶（A）在用交联反应型时在耐久性、耐溶剂性、抗化学药品性、抗污染性等方面都是有利的。

合成树脂乳胶（A）的制造方法没有特别地限定，例如作为乳化聚合合法，通过分批聚合、单体滴下聚合、乳化单体滴下聚合等方法可以制造。

在聚合所用的乳化剂若使用通常的化合物，则没有特别在限定，可单独使用或者同时使用阴离子性、阳离子性、非离子性、两性、非离子一阳离子性、非离子一阴离子性的化合物。另外，以提高耐水性为目的，也可以使用具有反应性基团的乳化剂。

作为聚合引发剂，没有限定，可使用在合成乳胶的制造中所使用的公知的聚合反应自由基引发剂，可列举过硫酸铵盐等的过硫酸盐、由过氧化氢与亚硫酸氢钠等组合成的氧化还原引发剂、另外混合亚铁盐、硝酸银等无机系引发剂或者丁二酸过氧化物、戊二酸过氧化物等的二元酸过氧化物、偶氮二丁腈等的有机系列引发剂等。

聚合引发剂的使用量对于单体 100 重量份可使用 0.01—5 重量份。另外，可添加为调整乳化物 pH 的碳酸钠、碳酸钾、硫代硫酸钠等无机盐及三乙胺、三乙醇胺等有机盐类。

在添加本发明的低污染化学试剂的水性涂料中，添加固化催化剂是理想的。固化催化剂的添加量对于水性涂料 100 重量份，固化催化剂为 0.1—10 重量份是合适的。添加量为 0.1 重量份以下时，由于反应速度变慢，其结果具有降低固化涂膜的低污染性的效果的倾向。但是，当为 10 重量份以上则具有降低涂膜的外观和耐久性的倾向。

作为这样的固化催化剂，例如可列举二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、马来酸二辛基锡等有机锡化合物；磷酸、一甲基磷酸酯、一乙基磷酸酯、一辛基磷酸酯等的磷酸或磷酸酯类；环氧丙烷、环氧丁烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、松比利特（E-3000）、999 环氧树脂等的环氧化合物与磷酸和

/ 或酸性单体磷酸酯的加成物；有机钛酸酯化合物；有机铝化合物；有机锆化合物；马来酸、己二酸、壬二酸、这些酸的酐、对甲苯磺酸等的酸性化合物；己胺、N,N-二甲基十二烷胺等胺类；氢氧化钠等碱性化合物。这些固化催化剂可以单独使用或者同时使用 2 种以上。

这固化催化剂也可以用表面活性剂并乳化分散后添加。对所使用的表面活性剂没有特别地限定，可适于使用非离子性、阴离子性、非离子一阴离子性的表面活性剂。

在添加本发明的低污染化学试剂的水性涂料中，根据需要可配合通常在涂料中所用的制膜助剂、无机系着色颜料、有机着色颜料、底质颜料等。另外，也可单独配合或同时配合不影响本发明性能的增塑剂、防腐剂、杀菌剂、消泡剂、均化剂、颜料分散剂、防止沉降剂、防滴剂、减光剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等添加剂。

#### (4) 关于水性涂料组合物的使用

添加了本发明的低污染化学试剂的水性涂料组合物可在金属、玻璃、瓷砖、混凝土、船壁板、挤压成型板、塑料等的各种材料的表面加工中使用，主要用于保护建筑物、土木结构物等主体。这时添加了本发明的低污染化学试剂的水性涂料组合物可为在最终的加工表面上所施工的涂料，即可直接涂装在基材上，也可在进行任何表面处理（表面预处理等）的基础上涂饰，都没有特别地限定。作为涂饰方法，可通过刷子涂、喷装、滚子涂、滚筒涂料机、液流涂料机等各种方法。并且，在工厂等也可以在建材表面上进行预涂。

下面示出实施例及比较例，由此使本发明的特征能更明确。

#### (1) 低污染化学试剂的制造

##### 合成例 1 烷氧基硅烷改性缩合物 E 的合成

混合作为四乙氧基硅烷的缩合物平均分子量 750 的乙基硅酸盐缩合物 P（平均分子量 750、二氧化硅残量比例 40 重量%）100.0 重量份与平均分子量 200 的聚氧乙烯乙二醇（PEG）#200（和光纯药株式会社）106.7 重量份，接着添加二月桂酸二丁基锡 0.02 重量份作为催化剂后，在 75℃进行 8 小时脱醇反应，合成烷氧基硅烷改性缩合物 E。

该烷氧基硅烷改性缩合物 E 在 900℃焙烧所得的二氧化硅残量的比

例为 20.9wt%。

### 合成例 2 烷氧基硅烷改性缩合物 F 的合成

混合乙基硅酸盐缩合物 P100 重量份，平均分子量 400 的聚氧乙烯乙二醇单十六烷醚（东京化成株式会社制）81.7 重量份，添加二月桂酸二丁基锡 0.02 重量份作为催化剂，与合成例 1 同样合成烷氧基硅烷改性缩合物 F。

该烷氧基改性缩合物 F 的二氧化硅残量比例为 22.2 重量%。

### 合成例 3 烷氧基硅烷改性缩合物 G 的合成

混合平均分子量 900 的乙基硅酸盐缩合物 Q（平均分子量 900、二氧化硅残量比例 45 重量%）100 重量份和平均分子量 1000 的聚氧乙烯月桂基醚（花王株式会社制）385.4 重量份，接着添加二月桂酸二丁基锡作为催化剂 0.02 重量份，与合成例 1 同样合成烷氧基硅烷改性缩合物 G。

该烷氧基硅烷缩合物 G 的二氧化硅残量比较为 11.7 重量%。

以上的结果汇集在表 1

### (2) 低污染化学试剂向合成树脂乳胶中添加

#### (i) 涂料的调制

#### 实施例 1—5

使用表 2 所示的原料调制涂料。涂料的配合示于表 3。

具体地说，在实施例 1，于氟烯烃乙烯醚其聚合体乳胶 200 重量份中添加烷氧基硅烷改性缩合物 E 13.9 重量份（按  $\text{SiO}_2$  换算相对树脂固体部分约为 5.0 重量份进行配合）、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇异丁烯酸酯（商品名：Tekesanol）17.8 重量份作催化剂，充分搅拌后，添加二月桂酸二丁基锡 1.0 重量份，继续进行搅拌制作透明涂料。

有关实施例 2—5 与实施例 1 同样的步骤制成透明涂料。

#### 比较例 1—3

比较例 1—3 的涂料的配合示于表 4。用与实施例 1 同样的方法制作比较例 1—3 的透明涂料。

#### 实施例 6—10

使用如表 2 所示的原料 按表 2 的配合制作涂料 并进行如下述的

评价。即在实施例 6 中, 于氟烯烃乙烯醚共聚合体乳胶 200 重量份中混合氧化钛(金红石型) 75 重量份, 烷氧基硅烷改性缩合物 A 13.9 重量份(按  $\text{SiO}_2$  换算, 对于树脂固体部分约为 5.0 重量份进行配合), Tekesanol 17.8 重量份, 充分搅拌后, 添加二月桂酸二丁基锡 1.0 重量份并进行充分搅拌, 制成涂料组合物, 并供下述进行评价。

关于实施例 7—10, 与实施例 6 同样地制作。

#### 比较例 4—6

比较例 4—6 的涂料的配合列于表 4。比较例 4—6 的涂料用与实施例 6 同样的方法制作。

#### (ii) 评价及其结果

按上述记载所制作的涂料, 对实施例 1—5、比较例 1—3, 以透明涂料的状态进行评价。实施例 6—10、比较例 4—6 的涂料为白色涂料, 对其涂膜的光泽、涂料的稳定性、被雨痕污染性、抗污染渗入性进行评价。

#### 1. 相溶性评价

实施例 1—5、比较例 1—3 的涂料为透明涂料, 该透明涂料被喷射在  $150 \times 120 \times 3\text{mm}$  的透明玻璃板上成干燥膜厚  $40\mu\text{m}$ , 在气温  $20^\circ\text{C}$ 、湿度 65% (以下称“标准状态”) 干养护 24 小时后, 用目视评价薄膜的透明性。

评价如下述所示, 其结果示于表 5。

○: 完全透明状态;

×: 白色混浊不透明状态。

#### [结果]

由表 5 的结果可知, 对实施例 1—5 任何一个都得到透明的涂膜, 表明烷氧基硅烷改性缩合物 E 与树脂的相溶性优异。

但是, 对于比较例, 可以确认配合没有进行由聚氧烷撑化合物改性的市售的烷氧基硅烷的透明涂料, 因与树脂的不相溶造成发生涂膜的白色混浊。

#### 2. 60 度镜面光泽度测定

将实施例 6—10、比较例 4—6 的涂料组合物用涂拌器涂拌在  $150 \times$



120×3mm 的透明玻璃板上成 WET 膜厚为 125 $\mu$ m。在标准状态干养护 7 日以后,按 JIS K5400 (1990) 7.6 镜面光泽度基准测定在 60 度的角度的光泽度值。另外,按从实施例 6 的配合中除烷氧基硅烷改性缩合物 E 的配合作成涂料组合物作为比较空白试验,进行同样的试验。其结果示于表 6。

### 3. 涂料稳定性

对实施例 6—10、比较例 4—6,称量所制作涂料组合物 100g,在标准状态放置 1 小时后确认沉降物的有无。评价按下述表示,其结果列于表 6。

○: 没有沉降物;

×: 有沉降物。

### 4. 被雨痕污染性评价

对于实施例 6—10、比较例 4—6 的涂料组合物在将 300×150×3.0mm 的铝板从上方三分之一长的地方成 135℃内角弯曲的板上(以下,称为“暴露用板”)喷射涂装 SK#1000 底涂料(环氧树脂系底涂料,SK KaKen 化研株式会社制)使干燥膜厚约成 30 $\mu$ m,在标准状态干燥 8 小时(暴露用板凸面为表面)。

然后,将实施例 6—10、比较例 4—6 所制作的涂料组合物喷射涂装在涂装了上述的底涂料的暴露用板上使干燥膜厚约为 40 $\mu$ m,在标准状态干燥 7 天成试验体。

在大阪府茨木市将所制作的试验体设置在朝南使宽面垂直,并且窄面在上部,在屋外暴露,经 6 个月后由目视评价被雨痕污染的有无。

评价按下述表示,其结果示于表 6。

○: 垂直面没有雨痕污染;

×: 垂直面看见雨痕污染。

### 5. 抵抗污染的渗入性

对实施例 6—10、比较例 4—6 的涂料组合物,首先,在 150×75×0.8mm 的铝板上,喷射涂装 SK#1000 底涂料成干燥膜厚 30 $\mu$ m,在标准状态进行 8 小时干燥。

然后,喷射涂装所制作的涂料组合物使干燥膜厚成 40 $\mu$ m 制作试

验体。将所制作的试验体在标准状态干养护 7 天后,按 JIS K5400 (1990) 8.10 抗污染性试验为标准,将 15 重量%碳黑水分散的混浆液以直径 20mm、高度 5mm 滴向涂膜面上、并在 50℃的恒温室中放置 2 小时。然后在流水中洗净,目视涂膜表面的污染程度进行评价。

评价按下述,其结果示于表 6。

○: 无痕迹;

×: 有痕迹。

[结果]

如表 6 所记载的,对实施例 6—10 的涂料组成物得到高光泽度值,另外,没有发现由放置产生的沉降物,稳定性也良好。并且,由被雨痕污染性试验和抵抗污染渗入性试验,完全没有看到污染物附着或者向涂膜内渗入,具有优越的抗污染性。

与上述相反,在使用市售的烷氧基硅烷的比较例 5,光泽度显著地降低,并且放置涂料后,在下部产生沉降物。树脂和烷氧基硅烷的相溶性差,看到由分离的结果。比较例 4 是配合通常的水系含氟树脂涂料,而比较例 6 是配合聚氨酯树脂涂料,发生被雨痕污染并且也显著地发生污染的渗入。

由上述结果可知,由于通常的烷氧基硅烷在水中稳定性不好,并且与合成树脂橡胶的相溶性也差,因此产生在透明涂膜上的白色混浊、降低光泽。但是,本发明的低污染化学试剂与树脂的相溶性变良好,并且能得到高光泽度值。另外,由于提高在水中的分散性,向表面的配合性优异,形成亲水性的涂膜表面,具有优异的非污染性。

表 1

	合成例 1 缩合物 E	合成例 2 缩合物 F	合成例 3 缩合物 G
乙基硅酸盐缩合物 P	100	100	
乙基硅酸盐缩合物 Q			100
聚氧乙烯乙二醇 #200	106.7		
聚氧乙烯乙二醇十六醚		81.7	
聚氧烯月桂基醚			385.4
二氧化硅残量比例 (wt%)	20.9	22.2	11.7

乙基硅酸盐缩合物 P: 平均分子量 750、二氧化硅残量比例 40wt%

乙基硅酸盐缩合物 Q: 平均分子量 900、二氧化硅残量比例 45wt%

缩合物: 烷氧基硅烷改性缩合物

表 2

使用材料	树脂固体部分 (wt%)	最低造膜温度 (℃)	主要单体组成
含氟树脂乳胶	50	30	三氟氯乙烯 乙基丙烯酸酯 羟丁基丙烯酸酯
丙烯酸硅 树脂乳胶	50	30	甲基异丁烯酸酯 丁基异丁烯酸酯、丁基丙烯酸酯 γ-异丁烯基丙基三甲氧基硅烷
交联反应型 丙烯酸树脂 乳胶	50	10	甲基异丁烯酸酯 2-乙基己基丙烯酸酯 丁基丙烯酸酯 苯乙烯、乙炔乙基甲酮、(马来酸二酐肟)
丙烯酸树脂 乳胶 1	50	30	甲基异丁烯酸酯 2-乙基己基丙烯酸酯 苯乙烯
丙烯酸树脂 乳胶 2	50	20	甲基异丁烯酸酯 丁基丙烯酸酯 2-羟乙基异丁烯酸酯
水分散异氰 酸盐化合物	水合化合物 (日本聚氨酯工业株式会社) NCO 含有比例: 11-13 重量%、固体部分: 100%		
着色颜料	金红石型氧化铁		
增膜助剂	Tekisanol		
固化催化剂	二月桂酸二丁基锡		

注)( ) 部分是聚合物制作后添加

表 3

使用原料	实 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
含氟树脂 乳 胶	200.0 (100)					200.0 (100)				
丙烯酸硅树脂乳胶		200.0 (100)					200.0 (100)			
交联反应型丙烯酸树脂乳胶			200.0 (100)					200.0 (100)		
丙烯酸树脂乳胶 1				200.0 (100)					200.0 (100)	
丙烯酸树脂乳胶 2					200.0 (100)					200.0 (100)
水分散片羧酸盐化合物					18.8 (1.0)					18.8 (1.0)
着色颜料										
增膜助剂	17.8	18.3	4.2	16.2	15.1	17.8	67.0 18.3	67.0 4.2	67.0 16.2	67.0 15.1
烷基基硅烷改性缩合物 E	23.9 (5.0)	191.4 (40.0)				23.9 (5.0)	191.4 (40.0)			
烷基基硅烷改性缩合物 F				45.0 (10.07)	90.0 (20.0)				45.0 (10.0)	90.0 (20.0)
烷基基硅烷改性缩合物 G			42.7 (30.0)					42.7 (30.0)		
固化催化剂	1.0	4.0	3.0	1.0	2.0	1.0	4.0	3.0	1.0	2.0

(注) ( ) 内数据对于乳胶表示换算成固体部分值, 对烷基基硅烷改性缩合物表示换算成 SiO<sub>2</sub> 的值。

表 4

使用原料	比 较 例					
	1	2	3	4	5	6
含氟树脂乳胶	200.0 (100)			200.0 (100)		
丙烯酸硅树脂乳胶		200.0 (100)				
交联反应型丙烯酸树脂乳胶						
丙烯酸树脂乳胶 1			200.0 (100)		200.0 (100)	
丙烯酸树脂乳胶 2						200.0 (100)
水分散异氰酸盐化合物						18.8 (1.0)
着色颜料				67.0	67.0	67.0
增膜助剂	17.8	18.3	16.2	17.8	18.3	15.1
乙基硅酸盐缩合物 P	12.5 (5.0)		25.0 (10.0)		25.0 (10.0)	
固化催化剂	1.0		1.0		1.0	

注) ( ) 内数据对于乳胶表示换算成固体部分值,

对烷氧基硅烷改性缩合物表示换算成  $\text{SiO}_2$  的值。

表 5

	实 施 例					比 较 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
相容性评价结果	○	○	○	○	○	×	×	△

表 6

		实 施 例					比 较 例		
		6	7	8	9	10	4	5	6
光 泽 度	空白试验 (未添加低污染化学试剂)	80	86	85	87	86	80	86	86
	添加低污染化学试剂	80	86	84	88	87	—	36	—
涂料稳定性		○	○	○	○	○	○		○
雨痕污染性 (6 个月后)		○	○	○	○	○	×	○	×
抵抗性污染的渗入性		○	○	○	○	○	×	○—×	×